

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7185383号
(P7185383)

(45)発行日 令和4年12月7日(2022.12.7)

(24)登録日 令和4年11月29日(2022.11.29)

| | | |
|-------------------------|---------|------------|
| (51)国際特許分類 | F I | |
| C 0 8 G 59/24 (2006.01) | C 0 8 G | 59/24 |
| C 0 8 L 63/02 (2006.01) | C 0 8 L | 63/02 |
| C 0 8 K 3/00 (2018.01) | C 0 8 K | 3/00 |
| C 0 8 J 5/24 (2006.01) | C 0 8 J | 5/24 C F C |
| C 0 8 J 5/18 (2006.01) | C 0 8 J | 5/18 C F C |
| 請求項の数 12 (全18頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|----------|-------------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2019-78501(P2019-78501) | (73)特許権者 | 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 平成31年4月17日(2019.4.17) | (72)発明者 | 遠島 隆行 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 |
| (65)公開番号 | 特開2020-176188(P2020-176188 A) | (72)発明者 | 中西 政隆 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 |
| (43)公開日 | 令和2年10月29日(2020.10.29) | (72)発明者 | 長谷川 篤彦 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 |
| 審査請求日 | 令和3年11月2日(2021.11.2) | (72)発明者 | 川野 裕介 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 |
| | | 最終頁に続く | |

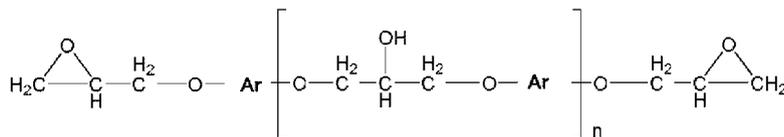
(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

(57)【特許請求の範囲】

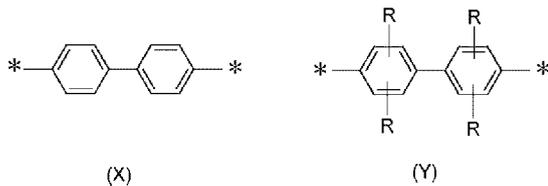
【請求項1】

下記式(1)で表されるエポキシ樹脂とアミン系化合物と硬化促進剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記硬化促進剤がカルボン酸系化合物である硬化性樹脂組成物。

【化1】



(1)



(式(1)中、複数存在するArは、独立して式(X)または式(Y)を示す。*は結合位置を示す。nは繰り返し数の平均値であり、0 < n < 50である。Rは独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも1つは

水素原子以外である。)

【請求項 2】

前記式(1)のArとして式(Y)を少なくとも1つ以上含有する請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記式(1)のRが全てメチル基である請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。

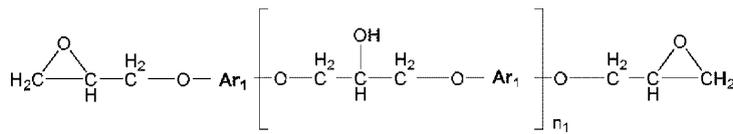
【請求項 4】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量が200~2000g/eqである請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

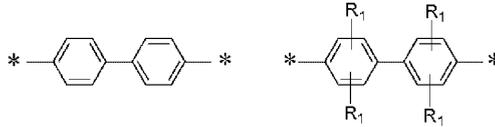
【請求項 5】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂が、下記式(2)で表されるエポキシ樹脂と下記式(3)で表される化合物とを反応して得られるエポキシ樹脂である請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【化 2】



(2)

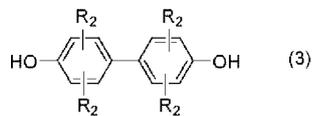


(X1)

(Y1)

(式(2)中、複数存在するAr₁は、独立して式(X1)または式(Y1)を示す。*は結合位置を示す。n₁は繰り返し数の平均値であり、0 < n₁ < 0.5である。R₁は独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも1つは水素原子以外である。)

【化 3】



(3)

(式(3)中、複数存在するR₂は独立して水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基、またはフェニル基である。)

【請求項 6】

前記式(2)のR₁が全てメチル基である請求項5に記載の性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記式(3)のR₂が全て水素原子である請求項5又は6に記載の性樹脂組成物。

【請求項 8】

更に、無機充填剤を含有する請求項1乃至7のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

更に、溶剤を含有する請求項1乃至8のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項1乃至9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を繊維状物質に含浸して得られるプリプレグ。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を表面支持体に塗布して得られるシート。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂とアミン系化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関するものであり、その硬化物は高耐熱、高弾性率でありながら優れた強靭性を有するため、電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で好適に使用される。

10

【背景技術】

【0002】

一般にエポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物は架橋反応によってランダムな網目構造を形成し、耐熱性、耐水性、絶縁性などに優れた硬化物となることが知られている。このような優れた特徴に着目し、近年では、航空機材料のような高性能複合材料をはじめ、プリント配線板、封止剤のような電子材料などの先端技術分野に広がるとともに、更なる高性能化が要求されている。

【0003】

特に、強靭性の検討は古くから行われている。エポキシ樹脂自体の性能を改善して強靭性を得る手法としては、ウレタン構造をエポキシ樹脂の骨格中に導入する手法が特許文献 1 に開示されている。しかしながら、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物を原料としたウレタン変性エポキシ樹脂の場合、変性の際に架橋密度が低下することに加え、強靭性を付与するために柔軟な骨格を導入するため、十分な耐熱性を発揮できていないか、弾性率も低下する傾向にある。すなわち、エポキシ樹脂自体の性能を改善する手法では強靭性と耐熱性、あるいは強靭性と高弾性率はトレードオフの関係にあった。

20

【0004】

また、エラストマー（ゴム成分）や熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に配合して強靭性を得る手法としては、非特許文献 1 に開示されている。しかしながら、この手法では耐熱性や弾性率の低下を避けられず、また、熱可塑性樹脂との相溶性の問題や粘度の観点から添加量を低減せざるを得ず、十分な強度の発揮はできていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第 2015 / 186707 号

【非特許文献】

【0006】

【文献】回路実装学会誌 Vol. 11 No. 1 (1996)

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、強靭性と耐熱性を両立する硬化性樹脂及びその硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂とアミン系化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物が強靭性と耐熱性を両立することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

50

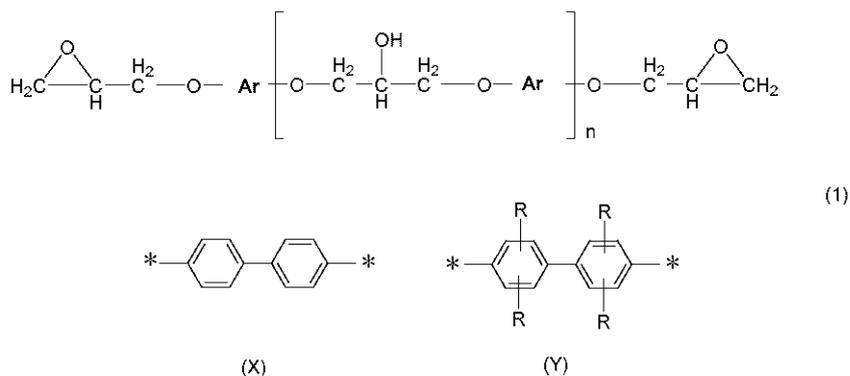
即ち、本発明は、以下の [1] ~ [1 2] に関する。

[1]

下記式 (1) で表されるエポキシ樹脂とアミン系化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 1 】

(式 (1) 中、複数存在する A r は、独立して式 (X) または式 (Y) を示す。 * は結合位置を示す。 n は繰り返し数の平均値であり、 $0 < n < 50$ である。 R は独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも 1 つは水素原子以外である。)

20

[2]

前記式 (1) の A r として式 (Y) を少なくとも 1 つ以上含有する前項 [1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[3]

前記式 (1) の R が全てメチル基である前項 [1] または [2] に記載の硬化性樹脂組成物

[4]

前記式 (1) で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量が $200 \sim 2000 \text{ g / eq}$ である前項 [1] 乃至 [3] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

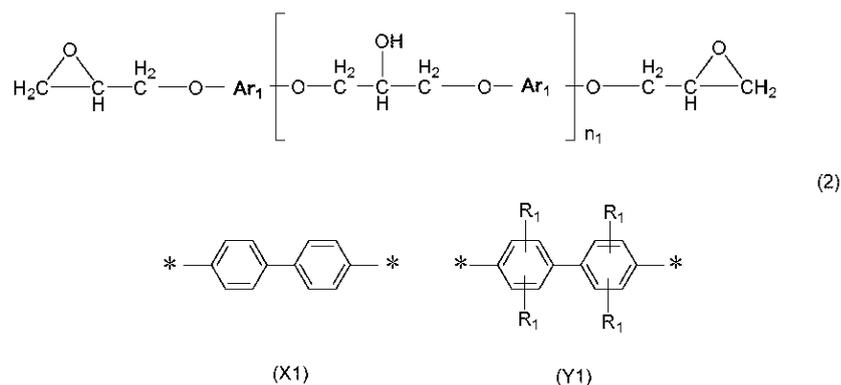
30

[5]

前記式 (1) で表されるエポキシ樹脂が、下記式 (2) で表されるエポキシ樹脂と下記式 (3) で表される化合物とを反応して得られるエポキシ樹脂である前項 [1] 乃至 [4] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



40

【 0 0 1 3 】

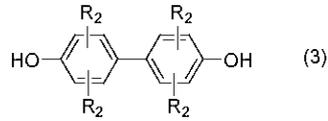
(式 (2) 中、複数存在する A r ₁ は、独立して式 (X 1) または式 (Y 1) を示す。 *

50

は結合位置を示す。 n_1 は繰り返し数の平均値であり、 $0 < n_1 < 0.5$ である。 R_1 は独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも1つは水素原子以外である。)

【0014】

【化3】



10

【0015】

(式(3)中、複数存在する R_2 は独立して水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アリル基、またはフェニル基である。)

[6]

前記式(2)の R_1 が全てメチル基である前項[5]に記載の性樹脂組成物。

[7]

前記式(3)の R_2 が全て水素原子である前項[5]又は[6]に記載の性樹脂組成物。

[8]

更に、無機充填剤を含有する前項[1]乃至[7]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

20

[9]

更に、溶剤を含有する前項[1]乃至[8]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[10]

前項[1]乃至[9]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を繊維状物質に含浸して得られるプリプレグ。

[11]

前項[1]乃至[9]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を表面支持体に塗布して得られるシート。

[12]

前項[1]乃至[9]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明はビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂とアミン系化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関するものであり、その硬化物は強靱性と耐熱性を両立する。このため、本発明は電気電子部品用絶縁材料(高信頼性半導体封止材料など)及び積層板(プリント配線板、ビルドアップ基板など)やCFRPを始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の合成例2のGPCチャートである。

40

【図2】本発明の合成例2の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図3】本発明の合成例3の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図4】本発明の実施例1に係る硬化物の曲げ強度試験結果である。

【図5】本発明の実施例2に係る硬化物の曲げ強度試験結果である。

【図6】本発明の比較例1に係る硬化物の曲げ強度試験結果である。

【図7】本発明の比較例2に係る硬化物の曲げ強度試験結果である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の硬化性樹脂組成物について詳細に説明する。

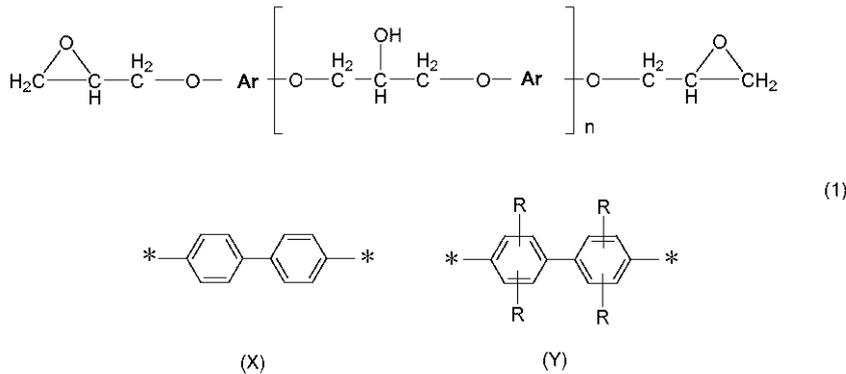
本発明の硬化性樹脂組成物は、下記式(1)で表されるエポキシ樹脂とアミン系化合物

50

を含有する。

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 0 】

(式(1)中、複数存在するArは、独立して式(X)または式(Y)を示す。*は結合位置を示す。nは繰り返し数の平均値であり、 $0 < n < 50$ である。Rは独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも1つは水素原子以外である。)

【 0 0 2 1 】

前記式(1)において、nは、 $0.6 < n < 20$ であるときが好ましく、 $0.8 < n < 15$ であるときが更に好ましく、 $1 < n < 10$ であるときが最も好ましい。

nはGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定により求めることができる。GPCチャートの各繰り返し単位に該当するピークの面積%に、繰り返し数を乗じたものの総和を求めることで算出する。

【 0 0 2 2 】

Rは、少なくとも1つは水素原子以外である。Rは少なくとも1つがメチル基であるときが好ましく、すべてがメチル基であるときが更に好ましい。

【 0 0 2 3 】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂は通常は常温で固体の樹脂状であり、軟化点は通常40~200であり、好ましくは60~180、更に好ましくは70~120である。軟化点が40以下である場合、半固形で取り扱いが難しく、軟化点が200を超える場合、組成物化する際に混練が困難となる等の問題が生じる。

【 0 0 2 4 】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂のエポキシ当量は通常200~2000g/eqであり、250~1000g/eqであるときが好ましく、250~750g/eqであるときがさらに好ましく、300~600g/eqであるときが特に好ましく、350~550g/eqであるときが最も好ましい。エポキシ当量が200g/eqを下回る場合、十分な靱性が発現できず、エポキシ当量が2000g/eqを上回る場合、架橋ネットワークが粗となるため耐熱性が低下する。

【 0 0 2 5 】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂は結晶性が低く、溶剤溶解性に優れる。

前記式(1)において、式(Y)を多く有する場合には、結晶性が高くなり、溶剤への溶解性を低下させるため、前記式(1)のArは式(Y)を少なくとも1つ以上含有することが好ましく、式(X)と式(Y)の総量中の式(Y)のモル比は50モル%以上であるときが更に好ましく、特に好ましくは75モル%である。式(Y)が50モル%未満であるとき、50においてシクロペンタノンに10重量%未満しか溶解せず、溶剤溶解性に課題がある。

【 0 0 2 6 】

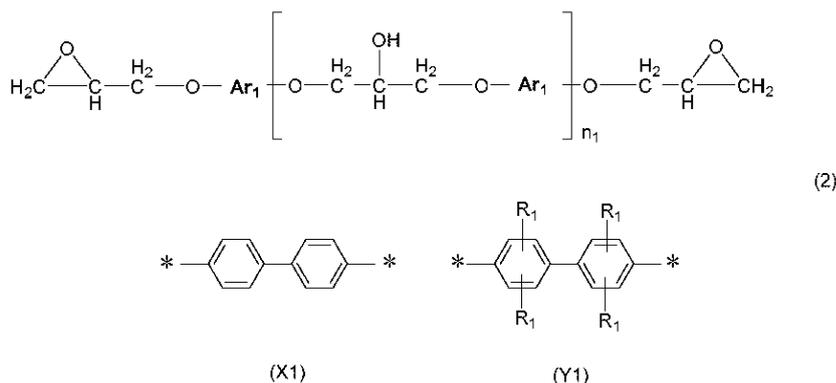
前記式(1)で表されるエポキシ樹脂は、下記式(2)で表されるエポキシ樹脂と下記

50

式(3)で表される化合物とを反応して得ることができる(後反応)。

【0027】

【化5】



10

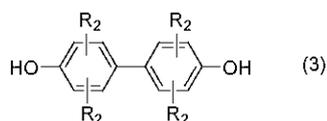
【0028】

(式(2)中、複数存在する Ar_1 は、独立して式(X1)または式(Y1)を示す。* は結合位置を示す。 n_1 は繰り返し数の平均値であり、 $0 < n_1 < 0.5$ である。 R_1 は独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基またはフェニル基を表し、少なくとも1つは水素原子以外である。)

20

【0029】

【化7】



【0030】

(式(3)中、複数存在する R_2 は独立して水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アリル基、またはフェニル基である。)

30

【0031】

前記式(2)中、 R_1 は、水素原子、または炭素数1~5のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~5のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

前記式(3)中、 R_2 は水素原子、または炭素数1~5のアルキル基であることが好ましく、水素原子であるときに更に好ましい。

【0032】

前記式(2)で表されるエポキシ樹脂は、市販の化合物を使用しても、フェノール化合物をグリシジル化して使用してもよい。合成する場合、例えば、フェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させ得ることができる。エピハロヒドリンの使用量はフェノール化合物の水酸基1モル(複数種使用する場合はトータルの水酸基1モル; 以下同様)に対し通常3.0~20.0モル、好ましくは3.5~10.0モルである。

40

【0033】

上記反応においてはアルカリ金属水酸化物を使用することができる。アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物は固形物であっても、その水溶液を使用してもよい。水溶液を使用する場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液して水を除去し、エピハロヒドリンを反応系内に連続的に戻す方法でもよい。アルカリ金属水酸化物の使用量はフェノール化合物の水酸基1モルに対して通常0.9~2.5モルであり、好ましくは0.95~1.5モル

50

である。アルカリ金属水酸化物の使用量が少ないと反応が十分に進行しない。一方で、フェノール化合物の水酸基 1 モルに対して 2 . 5 モルを超えるアルカリ金属水酸化物の過剰使用は不必要な廃棄物の副生を招く。

【 0 0 3 4 】

上記反応においては、反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩を触媒として添加しても良い。4 級アンモニウム塩の使用量としてはフェノール化合物の水酸基 1 モルに対し通常 0 . 1 ~ 1 5 g であり、好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 g である。使用量が少なすぎると十分な反応促進効果が得られず、使用量が多すぎるとエポキシ樹脂中に残存する 4 級アンモニウム塩量が増えてしまうため、電気信頼性を悪化させる原因ともなり得る。

10

【 0 0 3 5 】

上記反応においては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが反応進行上好ましい。

アルコール類を使用する場合、その使用量はエピハロヒドリンの使用量に対し通常 2 ~ 5 0 重量%、好ましくは 4 ~ 2 0 重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの使用量に対し通常 5 ~ 1 0 0 重量%、好ましくは 1 0 ~ 8 0 重量%である。

【 0 0 3 6 】

反応温度は通常 3 0 ~ 9 0 であり、好ましくは 3 5 ~ 8 0 である。反応時間は通常 0 . 5 ~ 1 0 時間であり、好ましくは 1 ~ 8 時間である。

反応終了後、反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去することにより前記式 (2) で表されるエポキシ樹脂が得られる。また、加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、回収したエポキシ樹脂をトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることもできる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はグリシジル化に使用したフェノール化合物の水酸基 1 モルに対して通常 0 . 0 1 ~ 0 . 3 モル、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 2 モルである。反応温度は通常 5 0 ~ 1 2 0 、反応時間は通常 0 . 5 ~ 2 時間である。

20

30

【 0 0 3 7 】

前記式 (3) で表される化合物としては、通常ピフェノールを選択するが、式 (3) 中の R₁ のうち少なくとも 1 種が水素原子以外の化合物を、2 0 モル%程度併用することもできる。この際使用できる式 (3) で表される化合物としては、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチルピフェノールが好ましい。

式 (3) で表される化合物の使用量は、前記式 (2) で表されるエポキシ樹脂のエポキシ基 1 モルに対して通常 0 . 0 5 ~ 0 . 8 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 7 モル、特に好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 6 モルである。式 (3) で表される化合物の使用量が少なすぎると十分な溶剤溶解性を担保できず、使用量が多すぎると製造時や組成物とした際に流動性の確保が困難となる。

40

【 0 0 3 8 】

前記式 (2) で表されるエポキシ樹脂と前記式 (3) で表される化合物のうちの 1 種以上の化合物との反応 (後反応) は、低分子量のエポキシ樹脂をフェノール性水酸基を 2 個以上有するフェノール化合物で鎖延長するアドバンスド法にて得ることができる。アドバンスド法は分子構造を制御できる点で優れている。

【 0 0 3 9 】

後反応は必要により、触媒を使用することができる。使用できる触媒としては具体的にはテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩；トリフェニルエチホスホニウムクロライド、トリフェニルホスホニウムプロマイド等の 4 級ホスフォニウム塩；水

50

酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属塩；2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール類；2 - (ジメチルアミノメチル)フェニール、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン、1, 8 - ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン - 7等の第3級アミン類；トリフェニルホスフィン、トリパラトリルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類；オクチル酸スズなどの金属化合物；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N - メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩などが挙げられる。これら触媒は、その触媒の種類にもよるが、一般に前記式(2)で表されるエポキシ樹脂と前記式(3)で表される化合物の総重量に対して通常10 ppm ~ 30000 ppm、好ましくは100 ppm ~ 5000 ppmが必要に応じて用いられる。後反応においては触媒を添加しなくても反応は進行するので、触媒は反応温度、反応溶剂量を勘案して適宜使用する。

10

【0040】

後反応において、溶剤は使用しても使用しなくてもかまわない。溶剤を使用する場合は反応に影響を与えない溶剤であればいずれの溶剤でも使用でき、例えば極性溶剤、エーテル類；ジメチルスルホキシド、N, N' - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジグライム、トリグライム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等、エステル系の有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、 γ - ブチロラクトン等、ケトン系有機溶剤；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等、芳香族系有機溶剤；トルエン、キシレン等を用いることができる。

20

溶剤の使用量は前記式(2)で表されるエポキシ樹脂と前記式(3)で表される化合物の総重量に対し、0 ~ 300重量%、好ましくは0 ~ 100重量%である。

【0041】

後反応における反応温度、反応時間は、使用する溶媒量や触媒の種類と量によるが、反応時間は通常1 ~ 200時間、好ましくは1 ~ 100時間である。生産性の問題からは反応時間が短いことが好ましい。また反応温度は0 ~ 250、好ましくは80 ~ 150

30

【0042】

反応終了後、必要に応じて水洗などにより触媒等を除去し、あるいは残したまま、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより本発明の必須成分の一つであるエポキシ樹脂が得られる。用途によってはそのまま溶剤の濃度を調整しエポキシ樹脂ワニスとして用いることも可能である。

【0043】

本発明の硬化性樹脂組成物は前記式(1)で表されるエポキシ樹脂とともに、アミン系化合物を含有する。アミン系化合物としてはo - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2' - ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラエチルジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトライソプロピルジフェニルメタン、4, 4' - メチレンビス(N - メチルアニリン)、ビス(アミノフェニル)フルオレン、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (4 - アミノ

40

50

フェノキシ)フェニル]スルホン、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(1,4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、ナフトレンジアミン、ベンジジン、ジメチルベンジジン、国際公開第2017/170551号合成例1および合成例2に記載の芳香族アミン化合物等の芳香族アミン化合物、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ノルボルナジアミン、エチレンジアミン、プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ダイマージアミン、トリエチレントラミン等の脂肪族アミン等が挙げられるが、これに限定されず、組成物に付与したい特性に応じ好適に用いることができる。ポットライフを確保するためには芳香族アミンを使用することが好ましく、即硬化性を付与したい場合には脂肪族アミンを使用することが好ましい。2官能成分を主成分として含有するアミン系化合物を硬化剤として用いることで、硬化反応時、熱可塑性樹脂に類似の直線性の高いネットワークを構築することができ、特に優れた強靭性を発現することができる。

10

【0044】

上記アミン系化合物の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.5~1.5当量が好ましく、0.6~1.2当量が特に好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.5当量に満たない場合、あるいは1.5当量を超える場合、いずれも硬化が不完全になり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

20

【0045】

本発明の硬化性樹脂組成物において、前記式(1)で表されるエポキシ樹脂は単独、または他のエポキシ樹脂と併用して使用することができる。併用する場合、前記式(1)で表されるエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂中に占める割合は5~95重量%が好ましく、10~95重量%がより好ましく、15~95重量%が更に好ましい。添加量が少ない場合、十分な強靭性を発現できない場合がある。

【0046】

前記式(1)で表されるエポキシ樹脂と併用しうるエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、ビスフェノールAD等)もしくはフェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフトレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等)との重縮合物;前記フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等)との重合物;前記フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物;前記フェノール類と芳香族ジメタノール類(ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール等)との重縮合物;前記フェノール類と芳香族ジクロロメチル類(, ' -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等)との重縮合物;前記フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類(ビスメトキシメチルベンゼン、ビスメトキシメチルビフェニル、ビスフェノキシメチルビフェニル等)との重縮合物;前記ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物またはアルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ樹脂であればこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

30

40

【0047】

50

本発明の硬化性樹脂組成物はアミン系化合物以外の硬化剤を併用しても良い。例えば、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、活性エステル化合物などが挙げられる。併用する硬化剤の具体例としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等のアミド系化合物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系化合物；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ピフェノール、ビスフェノールAD等）もしくはフェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒド（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等）との重縮合物、または前記フェノール類と各種ジエン化合物（ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、ジイソプロペニルピフェニル、ブタジエン、イソプレン等）との重縮合物、または前記フェノール類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等）との重縮合物、または前記フェノール類と芳香族ジメタノール類（ベンゼンジメタノール、ピフェニルジメタノール等）との重縮合物、または前記フェノール類と芳香族ジクロロメチル類（ジクロロキシレン、ビスクロロメチルピフェニル等）との重縮合物、または前記フェノール類と芳香族ビスアルコキシメチル類（ビスメトキシメチルベンゼン、ビスメトキシメチルピフェニル、ビスフェノキシメチルピフェニル等）との重縮合物、または前記ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、及びこれらの変性物等のフェノール系化合物；イミダゾール、トリフルオロボラン-アミン錯体、グアニジン誘導体；フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の活性エステル化合物；などが挙げられるがこれらに限定されることはない。

【0048】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を併用しても差し支えない。使用できる硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン類、オクチル酸スズなどの金属化合物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・エチルトリフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、サリチル酸等のカルボン酸系化合物などが挙げられる。アミン系化合物とエポキシ樹脂の硬化反応を促進する観点からサリチル酸等のカルボン酸系化合物が好ましい。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~15重量部が必要に応じて用いられる。

【0049】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤は、用途によりその使用量は異なるが、例えば半導体

10

20

30

40

50

の封止剤用途に使用する場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の耐熱性、耐湿性、力学的性質、難燃性などの面から硬化性樹脂組成物中で20重量%以上占める割合で使用するのが好ましく、より好ましくは30重量%以上であり、特にリードフレームとの線膨張率を向上させるために70～95重量%を占める割合で使用するのがより好ましい。

【0050】

本発明の硬化性樹脂組成物は成形時の金型との離型を良くするために離型剤を配合することができる。離型剤としては従来公知のものいずれも使用できるが、例えばカルナワックス、モンタンワックスなどのエステル系ワックス、ステアリン酸、パルチミン酸などの脂肪酸およびこれらの金属塩、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレンなどのポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上併用しても良い

10

【0051】

本発明の硬化性樹脂組成物は無機充填剤と樹脂成分との接着性を高めるためにカップリング剤を配合することができる。カップリング剤としては従来公知のものをいずれも使用できるが、例えばビニルアルコキシシラン、エポキアルコキシシラン、スチリルアルコキシシラン、メタクリロキシアルコキシシラン、アクリロキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、イソシアナートアルコキシシランなどの各種アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルミニウムキレート類などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上併用しても良い。カップリング剤の添加方法は、カップリング剤であらかじめ無機充填剤表面を処理した後、樹脂と混練しても良いし、樹脂にカップリング剤を混合してから無機充填剤を混練しても良い。

20

【0052】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することができる。用いる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、マレイミド系化合物、シアネートエステル系化合物、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにカーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤などが挙げられる。

【0053】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば、エポキシ樹脂と硬化剤、並びに必要により硬化促進剤、無機充填剤、離型剤、シランカップリング剤及び添加剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合することより本発明の硬化性樹脂組成物を得て、これを熔融注型法あるいはトランスファー成型法やインジェクション成型法、圧縮成型法などによって成型し、更に80～200℃で2～10時間に加熱することにより硬化物を得ることができる。

30

【0054】

また本発明の硬化性樹脂組成物は溶剤を含有してもよい。溶剤を含む硬化性樹脂組成物（ワニス）はガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの繊維状物質（基材）に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この硬化性樹脂組成物の溶剤含量は、内割りで通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%程度である。溶剤としては例えば、ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジン等のアミド系溶剤；テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、好ましくは低級（炭素数1～3）ア

40

50

ルキレングリコールのモノ又はジ低級（炭素数 1 ~ 3）アルキルエーテル；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、好ましくは 2 つのアルキル基が同一でも異なってもよいジ低級（炭素数 1 ~ 3）アルキルケトン；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤等が挙げられる。これらは単独であっても、また 2 以上の混合溶媒であってもよい。

【 0 0 5 5 】

また、剥離フィルム上に前記ワニス塗布し加熱下で溶剤を除去、B ステージ化を行うことによりシート状の接着剤（本発明のシート）を得ることができる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。

【 0 0 5 6 】

本発明の硬化物は各種用途に使用できる。詳しくはエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される一般の用途が挙げられ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP 等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止剤の他、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA 補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSI 用などのポッティング、ディッピング、トランスファーモールド封止、IC、LSI 類のCOB、COF、TAB などのポッティング封止、フリップチップ用のアンダーフィル、QFP、BGA、CSP などの IC パッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）などを挙げることができる。

【実施例】

【 0 0 5 9 】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下、特に断りのない限り、部は重量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

< エポキシ当量 >

JIS K - 7 2 3 6 に準拠して測定。

< 軟化点 >

JIS K - 7 2 3 4 に準拠して測定。

< ICI 粘度 (1 5 0) >

JIS K - 7 1 1 7 - 2 に準拠して測定。

< GPC 測定 >

GPC : D G U - 2 0 A 3 R , L C - 2 0 A D , S I L - 2 0 A H T , R I D - 2 0 A , S P D - 2 0 A , C T O - 2 0 A , C B M - 2 0 A (いずれも島津製作所製)

カラム : S h o d e x K F - 6 0 3 , K F - 6 0 2 x 2 , K F - 6 0 1 x 2)

連結溶離液 : テトラヒドロフラン

流速 : 0 . 5 m l / m i n .

カラム温度 : 4 0

検出 : R I (示差屈折検出器)

【 0 0 6 0 】

[合成例 1]

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂（商品名 Y X - 4 0 0 0 H ジャパンエポキシレジン株式会社製）380部、4,4'-ピフェノール（東京化成社製）98部、メチルイソ

10

20

30

40

50

ブチルケトン100部を仕込み、攪拌下で100℃まで昇温した後、トリフェニルホスフィン0.38部を添加し、125℃で15時間反応させた後、メチルイソブチルケトンを留去することで、樹脂状固体として前記式(1)で表されるエポキシ樹脂(EP1)を得た。得られた樹脂の軟化点は84℃、エポキシ当量は501g/eqであった。EP1は50℃でシクロペンタノンに10重量%以上溶解できることを確認した。

【0061】

[合成例2]

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂(商品名YX-4000H ジャパンエポキシレジジン株式会社製)194部、4,4'-ビフェノール(東京化成社製)46.6部、メチルイソブチルケトン60.1を仕込み、攪拌下で100℃まで昇温した後、トリパラトリルホスフィン(北興化学社製)0.12部を添加し、125℃で15時間反応させた後、メチルイソブチルケトンを留去することで、樹脂状固体として前記式(1)で表されるエポキシ樹脂(EP2)を得た。得られた樹脂の軟化点は93.8℃、エポキシ当量は490g/eq、ICI粘度(150℃)は3.14Pa·s、前記式(1)におけるnは6.4であった。EP2は50℃でメチルエチルケトンおよびアセトンに50重量%以上溶解できることを確認した。EP2のGPCチャートを図1に、¹H-NMRチャートを図2に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆); (ppm) 2.27(s, 24H), 2.65-2.70(m, 2H), 2.82(t, 2H), 3.58-3.64(m, 2H), 3.80-3.92(m, 3H), 4.18-4.23(m, 7H), 5.40(s, 1H), 7.25(s, 8H), 7.30(dd, 6H)

【0062】

[合成例3]

温度計、冷却管、分留管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、テトラメチルピフェノール型エポキシ樹脂(商品名YX-4000H ジャパンエポキシレジジン株式会社製)1164部、4,4'-ビフェノール(東京化成社製)223.4部、メチルイソブチルケトン346.9部を仕込み、攪拌下で100℃まで昇温した後、トリパラトリルホスフィン(北興化学社製)0.35部を添加し、125℃で15時間反応させた後、メチルイソブチルケトンを留去することで、樹脂状固体として前記式(1)で表されるエポキシ樹脂(EP3)を得た。EP3の軟化点は78.5℃であり、エポキシ当量は391g/eq、ICI粘度(150℃)は0.89Pa·s、前記式(1)におけるnは4.3であった。EP3の¹H-NMRチャートを図3に示す。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆); (ppm) 2.27(s, 24H), 2.65-2.70(m, 2H), 2.82(t, 2H), 3.58-3.64(m, 2H), 3.80-3.92(m, 3H), 4.18-4.23(m, 6H), 5.40(s, 2H), 7.25(s, 8H), 7.30(dd, 6H)

【0063】

[実施例1、2]

合成例2、3で得られたエポキシ樹脂(EP2、EP3)、およびアミン系化合物として4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)(東京化成社製)、硬化促進剤としてサリチル酸(東京化成社製)を使用し、表1の割合(重量部)で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、更に脱型後、160℃で2時間、180℃で6時間の条件で硬化し、評価用試験片を得た。

【0064】

[比較例1]

合成例2で得られたエポキシ樹脂(EP2)、および硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(明和化成株式会社製 H-1 軟化点85℃、水酸基当量104g/eq、以下、P-1と表す)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(東京化成社製)を使用し、表1の割合(重量部)で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、更に脱

型後、160 で2時間、180 で6時間の条件で硬化し、評価用試験片を得た。

【0065】

[比較例2]

ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000H 日本化薬株式会社製 以下、EP4と表す）、およびアミン系化合物として4,4'-メチレンビス（2,6-ジエチルアニリン）（東京化成社製）、硬化促進剤としてサリチル酸（東京化成社製）を使用し、表1の割合（重量部）で配合し、ミキシングロールを用いて均一に混合・混練し、更に脱型後、160 で2時間、180 で6時間の条件で硬化し、評価用試験片を得た。

【0066】

<耐熱性試験>

- ・ガラス転移温度：動的粘弾性試験機により測定し、tan δ が最大値のときの温度。
動的粘弾性測定器：TA-instruments製DMA-2980
昇温速度：2 /分

10

<曲げ試験>

- ・曲げ強度：JIS K-6911に準拠して30 で測定した。
曲げ試験の伸びの測定限界値は18%GLである。
実施例1、2、比較例1、2を測定した曲げ強度のグラフはそれぞれ図4～7に示す。

【0067】

【表1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------|-----|------|------|------|------|
| 配合量 | | | | | |
| エポキシ樹脂 | EP2 | 100 | | 100 | |
| | EP3 | | 100 | | |
| | EP4 | | | | 100 |
| 硬化剤 | A-1 | 16 | 20 | | 27 |
| | P-1 | | | 21 | |
| 硬化促進剤 | SA | 2.3 | 2.4 | | 2.5 |
| | TPP | | | 1.2 | |
| 評価試験結果 | | | | | |
| ガラス転移温度 | °C | 151 | 156 | 154 | 185 |
| 曲げ強度(30°C) | MPa | 89 | 91 | 99 | 91 |
| 伸び | %GL | 18以上 | 18以上 | 9 | 8 |
| 曲げ試験後の試験片の様子 | | 破断無 | 破断無 | 破断 | 破断 |

20

- EP2：実施例2で合成したエポキシ樹脂
- EP3：実施例3で合成したエポキシ樹脂
- EP4：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000H 日本化薬社製）
- A-1：4,4'-メチレンビス（2,6-ジエチルアニリン）（東京化成社製）
- P-1：フェノールノボラック（H-1 明和化成社製）
- SA：サリチル酸（東京化成社製）
- TPP：トリフェニルホスフィン（東京化成社製）

30

【0068】

表1および図4～7により、実施例1、2は、比較例1、2と比較して試験時の伸びに優れ、試験後の試験片の破断もなく、特異的に靱性が向上していることが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

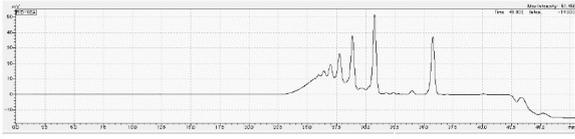
【0069】

本発明の硬化性樹脂組成物は、電気電子部品用絶縁材料（高信頼性半導体封止材料など）及び積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）、接着剤（導電性接着剤など）やCFRPを始めとする各種複合材料用、塗料等の用途に有用である。

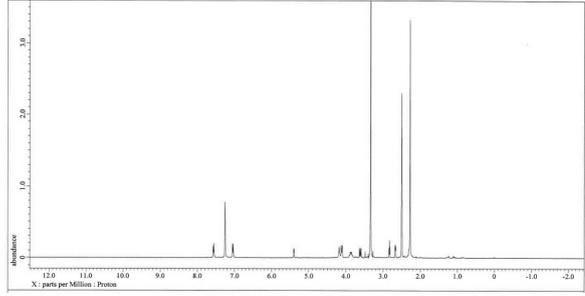
50

【図面】

【図 1】

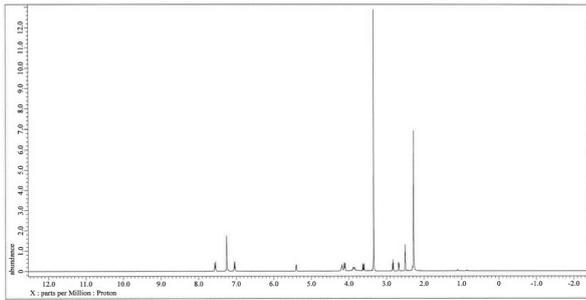


【図 2】

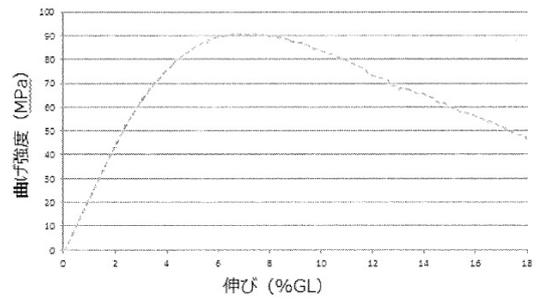


10

【図 3】

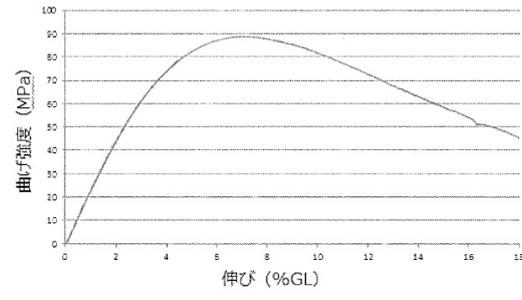


【図 4】

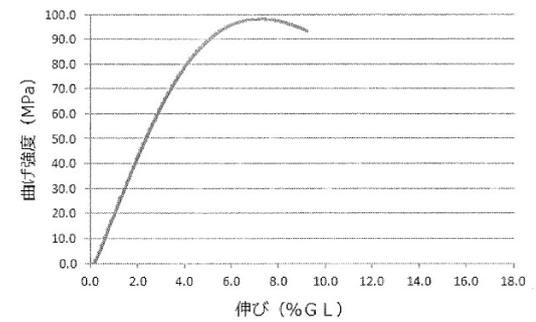


20

【図 5】



【図 6】

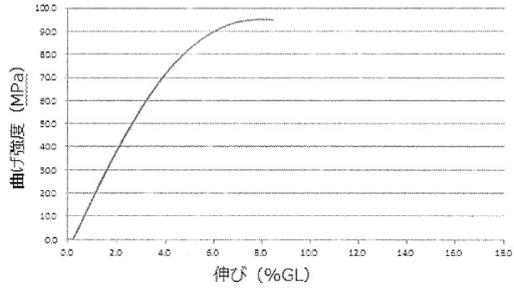


30

40

50

【図 7】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 3 2 B 27/38 (2006.01) B 3 2 B 27/38

(72)発明者 松浦 一貴
東京都北区志茂 3 - 3 1 - 1 2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 0 1 4 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 0 2 5 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 J 5 / 2 4
B 3 2 B 2 7 / 3 8